

Synthetic applications of thionitrites and related substances

著者	Shinhama Koichi
内容記述	Thesis--University of Tsukuba, D.Sc.(A), no. 68, 1980. 3. 25
発行年	1980
URL	http://hdl.handle.net/2241/5936

氏 名 (本 籍)	新	濱	光	一	(香川県)
学 位 の 種 類	理	学	博	士	
学 位 記 番 号	博	甲	第	68	号
学 位 授 与 年 月 日	昭	和	55	年	3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学	位	規	則	第 5 条 第 1 項 該 当
審 査 研 究 科	化	学	研	究	科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Synthetic Application of Thionitrites and Related Substances (チオナイト ライト関連化合物を用いた有機合成)				
主 査	筑波大学教授	理学博士	大	饗	茂
副 査	筑波大学教授	理学博士	安	藤	亘
副 査	筑波大学教授	理学博士	表	美	守
副 査	筑波大学助教授	工学博士	古	川	尚 道

論 文 の 要 旨

チオナイトライトという新しい硫黄化合物はチオールおよびジスルフィドを N_2O_4 で酸化する過程の中間体として単離されたものである。一方この種の化合物はほかにもいくつかの反応で生成していることが知られており、過去において安定なチオナイトライトが単離されたケースもある。そしてこの種の化合物の特徴ある赤緑色の光吸収、双極子モーメントなどについても若干調べられているし、幾つかの反応も検討されて来ていることなどが第1章の歴史的背景の中に詳細に述べられている。第2章にはチオナイトライト、チオナイトレートおよびスルホニルナイトライトの新しい合成とそれらの分光学的データを対応するアルコールからのナイトライト、ナイトレートのデータとの比較が述べられている。第3章にはチオナイトライトやナイトレートがアリールアミンをハロゲン化第2銅の存在下に反応させてジアゾ化を行い、窒素をハロゲンで置換させてハロゲン化アリールを好収率で与える新しく見出された反応について述べられている。次の第4章にはチオールやジスルフィドおよびチオナイトライトを無水塩化第2銅と処理することによりアルキルポリスルフィドを合成する新しい反応について詳細に記されている。第5章には種々のアリールアミンと CCl_4 , $CHBr_3$, I_2 , ベンゼンおよびジメチルジスルフィドの存在下にt-ブチル・チオナイトレートと反応させて対応するハロゲン化アリール、ピフエニル、アリールメチルスルフィドを好収率で与える新しく見出された反応について述べられている。第6章にはチオナイトライトおよびナイトレートとカルボニアニオンとの反応で対応するC-アルキルチオ誘導体を直接与える新しい反応につい

て書かれている。また最後の第7章には α -ブチルチオナイトライトやナイトレートのオレフィンの重合に対する影響やそれらのKOHとの反応あるいは p -ニトロアニリンなどの反応について新しい知見が述べられている。

審 査 の 要 旨

チオールやジスルフィドの N_2O_4 による酸化の中間体であるチオナイトライトおよびそれを更に酸化して生成するチオナイトレートの物理化学的性質の詳細を調べ上げたのち、それらがアリールアミンのジアゾ化脱アミノ求核置換およびオレフィンへのアリールラジカル付加をおこすという新しい反応を見出して行く一連の研究は、質、量ともに非常にすぐれたものである。この α -ブチル・チオナイトレートをを用いてアリールアミンとハロゲン化アリールとがベンゼン中でジアリールを生成する反応などは、すべて水を用いない中性の無水溶媒中の反応であり従来のジアゾ化脱アミノ置換反応により温和な条件で反応が完結すること、水や酸、アルカリに弱いアリールアミンにも適用できることなど、いくつかのすぐれた特徴をもつ、合成化学上将来も大いに役立つ反応として残ることであろう。殊にチオナイトレートがアリールアミンのジアゾ化をおこすという知見は学問的にも面白い発展を今後に期待し得ることである。第2 塩化銅の存在下にチオールやチオールナイトライトなどが酸化されてポリスルフィドを与える反応も一見何の変哲もないように見えるが合成化学的に非常に有用である。すべて見出されたチオナイトライトおよびその誘導体を用いての合成反応は前に例を見ない独創的発想から生れた新しい発見であり、しかも研究量は3年間という短時日を考慮すれば莫大であるといえよう。すべて見出された結果は有意義で、重要な発見として今後残っていくことになるだろう。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。